Eine neue Synthese des Terrylens und über Vorstufen zur Darstellung des Quaterrylens

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
JOHANN BÖSCHE
aus Berlin-Charlottenburg

Weinheim/Bergstraße
Verlag Chemie GMBH

1964

1972 W 57

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdruck aus: Liebigs Ann. Chem. 660, 33–40 (1962)

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Polycyclische Verbindungen, XII

TER-α-NAPHTHYL UND TERRYLEN

von EMIL BUCHTA und JOHANN BÖSCHE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Liebigs Ann. Chem. **660**, 33–40 (1962)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Polycyclische Verbindungen, XII[1]

TER-α-NAPHTHYL UND TERRYLEN

von EMIL BUCHTA und JOHANN BÖSCHE

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 24. Mai 1962

Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure wird auf zwei Wegen in γ-Phenyl-γ-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure (IIIb) übergeführt, aus der mit wasserfreier Flußsäure 4-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-tetralon-(1) (VI) entsteht. Seine Umsetzung mit α-Naphthyl-lithium liefert den entsprechenden tertiären Alkohol, der i. Vak. bei 190° zum 1.1′.2.2′.3.4-Hexahydro-ter-α-naphthyl dehydratisiert wird. Durch Dehydrierung mit Pd/Kohle bei 320° entsteht daraus Ter-α-naphthyl (IX), das in der $AlCl_3$/NaCl-Schmelze Terrylen (X) und einen roten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{18}$ ergibt.

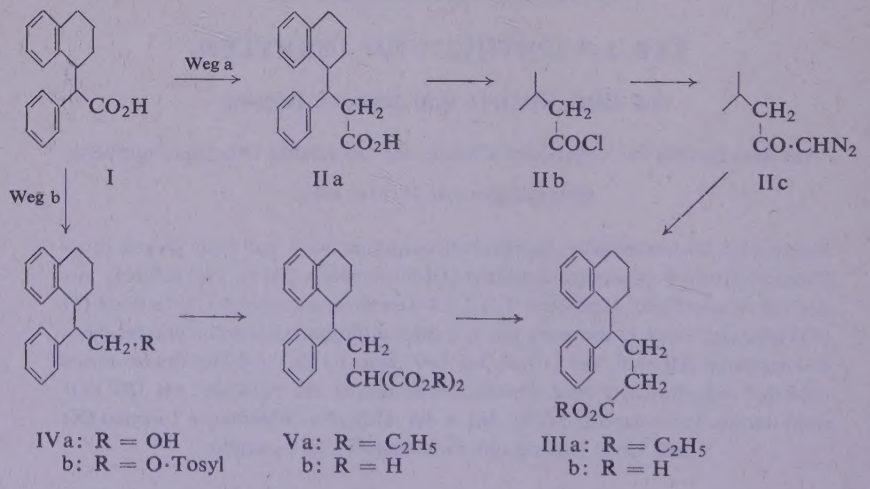
Nach der von PUMMERER und BITTNER[2] eingeführten Namengebung heißen die in der Poly-α-naphthyl-Reihe auf das bekannte Di-α-naphthyl folgenden Kohlenwasserstoffe Ter-α-naphthyl, Quater-α-naphthyl usw. Wir sind seit geraumer Zeit damit beschäftigt, die einzelnen Glieder dieser homologen Reihe herzustellen und sie durch

[1] XI. Mitteilung: E. BUCHTA und H. MAAR, Chem. Ber. **95**, 1826 (1962).
[2] R. PUMMERER und K. BITTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 84 (1924).

Cyclodehydrierung in die dazugehörigen peri-kondensierten Naphthaline überzuführen, die nach CLAR[3] Rylene genannt werden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Ter-α-naphthyl und Terrylen.

Schlüsselsubstanz zur *Darstellung von Ter-α-naphthyl* (IX) ist 4-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-tetralon-(1) (VI). Als Ausgangsmaterial diente die früher[4] aus der Kondensation von Kalium-phenylmalonsäurediäthylester mit 1-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, Verseifung und Decarboxylierung gut zugängliche Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure (I). Auf dem *Weg a* entsteht daraus durch ARNDT-EISTERT-Reaktion die schon beschriebene[4] β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure (IIa), aus der wir — ebenfalls nach ARNDT-EISTERT — γ-Phenyl-γ-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure (IIIb) herstellten, wobei die Zwischenstufen IIb, IIc und IIIa isoliert wurden.

Die Darstellung der Säure IIIb gelang mit besserer Gesamtausbeute noch auf dem *Weg b:* I wurde mit $LiAlH_4$ zum β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanol (IVa) reduziert, dessen Tosylat IVb in Xylol mit Natrium-malonsäurediäthylester zum β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthylmalonsäurediäthylester (Va) kondensiert, dieser zur Malonsäure Vb verseift, die oberhalb ihres Schmelzpunktes CO_2 unter Bildung von IIIb abspaltete.



IVa: R = OH
b: R = O·Tosyl

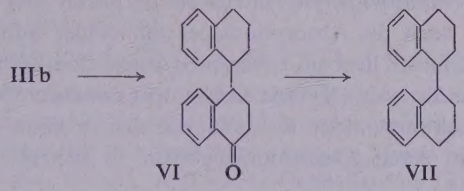
Va: R = C_2H_5
b: R = H

IIIa: R = C_2H_5
b: R = H

Die *Cyclisierung* von IIIb wurde mit wasserfreier Flußsäure durchgeführt und das in 80-proz. Ausbeute anfallende Keton VI durch sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, sein Oxim und sein 2-[*o*-Nitro-benzal]-Derivat charakterisiert. Die Konstitution von

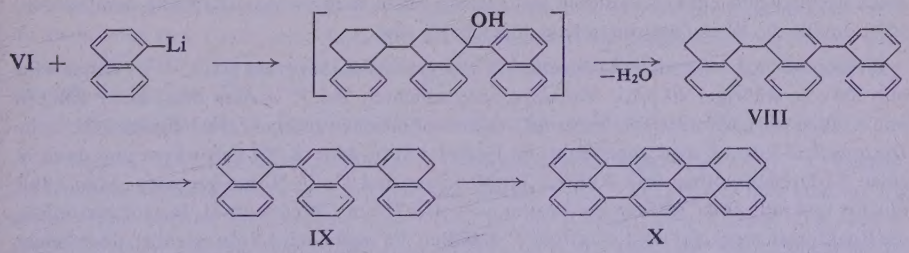
[3] E. CLAR, Chem. Ber. **81**, 52 (1948).
[4] Diplomarbeit H. MAAR, Univ. Erlangen 1960.

VI wurde bewiesen durch HUANG-MINLON-Reduktion zum 1.1′.2.2′.3.3′.4.4′-Octahydro-binaphthyl-(1.1′) (VII) vom Schmp. 83°.



Den Kohlenwasserstoff VII hatten bereits NENITZESCU und AVRAM[5] als Nebenprodukt der Umsetzung von [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid mit α-Tetralon und später BUCHTA und SCHMIDT[6] durch Hydrierung von 3.3′.4.4′-Tetrahydro-binaphthyl-(1.1′) mit $Pd/SrCO_3$ in Tetrahydrofuran erhalten.

Zur *Angliederung des Naphthalinringes* an VI benutzten wir nach früheren Erfahrungen[7] α-Naphthyl-lithium in Äther, dem wir eine stark verdünnte Lösung von VI in Benzol/Äther (3 : 2) zutropfen ließen. Nach Abtrennung von Naphthalin, das durch Hydrolyse aus überschüssigem α-Naphthyl-lithium entstanden war, erhielten wir durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 146°. Es handelte sich um 1.1′.2.2′.3.4-Hexahydro-ter-α-naphthyl (VIII), das aus dem zunächst entstandenen tertiären Alkohol durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden war, wie die Analyse bestätigte. Die Dehydrierung von VIII zum Ter-α-naphthyl (IX) wurde mit 30-proz. Pd/Kohle bei 320° erreicht. Als Nebenprodukt wurden geringe Mengen Naphthalin isoliert, dessen Entstehung man sich durch pyrogene Spaltung von VIII in Tetralin mit anschließender Dehydrierung erklären kann.



Die *Cyclodehydrierung* von IX *zum Terrylen* (X) in einer 130° heißen $AlCl_3/NaCl$-Schmelze gelang nach der Vorschrift[7] zur Darstellung von X aus 1.5-Bis-α-naphthyl-naphthalin. Bei der fraktionierten Sublimation des Rohprodukts i. Hochvak. erhielten wir drei Fraktionen: Der zwischen 200 und 250° sublimierende Anteil bestand aus Ausgangsmaterial. Die bei 250—350° übergehende, dunkelrote zweite Fraktion gab

[5] C. D. NENITZESCU und M. AVRAM, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3486 (1950).
[6] Diplomarbeit J. SCHMIDT, Univ. Erlangen 1959.
[7] E. BUCHTA, H. VATES und H. KNOPP, Chem. Ber. **91**, 228 (1958).

nach Chromatographie an Al_2O_3 und Umkristallisieren aus Xylol rote Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösten. Wir glaubten daher zunächst, das beschriebene[7] 3-α-Naphthyl-perylen in Händen zu haben. Der Schmelzpunkt lag jedoch 23° tiefer, und auch die Absorptionsspektren beider Substanzen in Benzol waren verschieden. Vermutlich liegt ein α-Naphthyl-benzo-fluoranthen vor, was später geklärt werden soll. Das Terrylen (X) fand sich in dem zwischen 350 und 425° flüchtigen Anteil. Es bildet schwarzviolette Kristalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen und deren Absorptionsspektrum in Benzol mit authentischem Terrylen[7] identisch ist.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T HOFF-STIFTUNG. Weitere Mittel stellte die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung, wofür wir Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionylchlorid (IIb). — In einem 250-ccm-Schliffkolben (Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden zu 50 g *β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure*[4] (IIa) 2 Tropfen Pyridin und 100 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* gegeben, wobei sich IIa unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung löst. Nach dem Abflauen der Gasentwicklung wird 30 Min. im Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid, zuletzt i. Vak., abdestilliert. Das rotbraune Öl kristallisiert beim Abkühlen. Die Kristallmasse wird mit 50 ccm Petroläther digeriert, abgesaugt und 2mal mit je 10 ccm kaltem Petroläther gewaschen; Ausbeute 50 g (93%) vom Roh-Schmp. 104—105°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 109°, die für die Weiterverarbeitung genügend rein sind.

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionyl-diazomethan (IIc). — 1 *l* Äther wird mit 300 ccm wäßriger 40-proz. *Kalilauge* unterschichtet. Bei 5° werden dazu unter Rühren und Kühlen 100 g *Nitrosomethylharnstoff* in kleinen Portionen gegeben. Die tiefgelbe ätherische *Diazomethan*-Lösung wird abgetrennt, im Eisbad 4 Stdn. über KOH getrocknet und dann in einen 2-*l*-Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) gegossen. Man kühlt mit Eis und läßt unter Rühren die Lösung von 50 g *IIb* in 150 ccm absol. Benzol zutropfen; die Reaktionstemperatur wird unterhalb 5° gehalten. Es wird noch 2 Stdn. gerührt, über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen und dann das Äther/Benzol-Gemisch bei 50° i. Vak. abdestilliert. Ein Teil der bräunlichen Kristalle wird aus Petroläther umkristallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 88—89°.

$C_{20}H_{20}N_2O$ (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20 Gef. C 79.10 H 6.76 N 9.26

γ-Phenyl-γ-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäureäthylester (IIIa). — Das rohe *Diazoketon IIc* wird in dem Kolben, in dem es dargestellt wurde, nach dem Aufsetzen von Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr mit 400 ccm absol. *Äthanol* versetzt und im Wasserbad auf 75° erwärmt. Nun gibt man innerhalb von 2 Stdn. eine Aufschlämmung von 4 g trockenem *Silberoxyd* in 50 ccm absol. Äthanol in mehreren Anteilen zu, wobei man nach jeder Zugabe

das Abflauen der N_2-Entwicklung abwartet. Dann wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und schließlich mit Tierkohle aufgekocht. Man filtriert die noch heiße Lösung, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den braunen öligen Rückstand: Farbloses Öl vom $Sdp._{0.03}$ 170—171°; Ausbeute 42.5 g (74%, bez. auf IIa).

$C_{22}H_{26}O_2$ (322.4) Ber. C 81.95 H 8.13 Gef. C 82.15 H 8.08

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthanol (IVa). — Die Lösung von 40 g *Phenyl-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-essigsäure*[4] (I) in einem Gemisch aus 250 ccm absol. Benzol und 250 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren langsam zu einer Suspension von 8 g $LiAlH_4$ in 300 ccm absol. Äther, die sich in einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) befindet, so zutropfen, daß die Reaktion dauernd unter mäßigem Sieden verläuft. Man erwärmt noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß, zersetzt dann überschüssiges $LiAlH_4$ vorsichtig mit Methanol bei Außenkühlung mit Eis und gibt zuletzt 40 ccm Wasser sowie verd. Salzsäure bis zur Auflösung der Hydroxyde tropfenweise zu. Die Äther/Benzol-Phase wird abgetrennt und nacheinander mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung sowie 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält ein farbloses, zähes Öl vom $Sdp._{0.03}$ 146—148°; Ausbeute 35 g (92%).

$C_{18}H_{20}O$ (252.3) Ber. C 85.67 H 7.99 Gef. C 85.56 H 8.00

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-hydroxyäthyltosylat (IVb). — Zu einer Lösung von 70 g *IVa* in 100 ccm trockenem *Pyridin*, die sich in einem mit Eis gekühlten 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) befindet, läßt man 70 g *p-Toluolsulfochlorid* in 70 ccm trockenem Pyridin zutropfen. Man rührt unter Eiskühlung noch 2 Stdn., läßt dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wobei sich Pyridin-hydrochlorid und ein Teil des gebildeten Tosylats ausscheiden, und gießt unter Rühren auf ein Gemisch aus 200 ccm konz. Salzsäure und 500 g Eis. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach 30 Min. mit verd. Salzsäure und mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Die feuchte Kristallmasse wird im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 108—110°; Ausbeute 105 g (92%). Zur Analyse wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 113—114°.

$C_{25}H_{26}O_3S$ (406.5) Ber. C 73.86 H 6.45 S 7.89 Gef. C 73.96 H 6.53 S 7.72

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthylmalonsäurediäthylester (Va). — In einem 2-*l*-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Steigrohr mit $CaCl_2$-Rohr) läßt man zu 7 g granuliertem *Natrium* und 300 ccm absol. Xylol bei 90° (Ölbad) unter Rühren 60 g *Malonsäurediäthylester* tropfen. Dann rührt man 30 Min. bei 130°, wobei der Natriummalonester als gelbliches Salz ausfällt. Hierauf läßt man eine 50° warme Lösung von *IVb* in 300 ccm absol. Xylol unter kräftigem Rühren ziemlich rasch zutropfen, erhitzt auf 145° und rührt 16 Stdn. bei dieser Temperatur. Es wird abgekühlt und unter Rühren mit 300 ccm Wasser versetzt, wobei sich zwei Schichten bilden. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die Xylollösung mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Xylol i. Vak. abdestilliert und der goldgelbe, ölige Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von Malonester geht bei 195—200°/0.03 Torr ein farbloses Öl über, das bald kristallin erstarrt. Ausbeute 78.5 g (79%); farblose Stäbchen vom Schmp. 62—63° (aus Petroläther).

$C_{25}H_{30}O_4$ (394.5) Ber. C 76.11 H 7.67 Gef. C 76.41 H 7.58

β-Phenyl-β-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-äthylmalonsäure (Vb). — 78 g *IVa* werden in einem 1-*l*-Rundkolben mit einer Lösung von 45 g *KOH* in 50 ccm *Methanol* durch 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß verseift. Nach dem Abdestillieren des Methanols bleibt das gelbliche *Kaliumsalz von Vb* zurück, das noch warm in 350 ccm Wasser gelöst wird. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung neutraler Bestandteile 2 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Restlicher Äther wird durch Erwärmen der alkalischen Lösung im Wasserbad entfernt. Die abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes läßt man unter Rühren in 500 ccm eiskalte Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) eintropfen, saugt die flockig ausfallende *Dicarbonsäure Vb* ab und wäscht sie mit Wasser. Man trocknet bei 100° und kristallisiert aus Benzol um. Farblose, sechseckige Blättchen vom Schmp. 157—158° (unter Decarboxylierung); Ausbeute 53 g (79%).

$C_{21}H_{22}O_4$ (338.4) Ber. C 74.53 H 6.55 Gef. C 74.54 H 6.73

γ-Phenyl-γ-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure (IIIb). — a) *Aus IIIa durch Verseifung:* In einem 500-ccm-Rundkolben werden 40 g *IIIa* mit einer Lösung von 16 g *KOH* in 200 ccm *Methanol* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Methanol abdestilliert und das gelbliche *Kaliumsalz von IIIb* noch warm in 200 ccm Wasser gelöst. Die alkalische Lösung wird filtriert und unter Rühren in 500 ccm kalte Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) getropft. Die ausgefallene farblose Säure wird mit Wasser neutral gewaschen und bei 80° getrocknet. Farblose Kristalle vom Schmp. 96° (aus Petroläther); Ausbeute 30.5 g (83.5%).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.72 H 7.57

b) *Aus Vb durch Decarboxylierung:* In einem 250-ccm-Rundkolben werden 53 g *Vb* 1 Stde. i. Vak. auf 170—180° (Ölbad) erhitzt, wobei sich unter lebhaftem Schäumen CO_2 abspaltet. Das zurückbleibende gelbbraune Harz wird in 100 ccm siedendem Petroläther gelöst. Aus der abgekühlten Lösung scheiden sich beim Anreiben feine Kristalle ab, die aus Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 96° [Mischprobe mit der nach a) dargestellten Säure]; Ausbeute 40.5 g (88%).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.75 H 7.73

4-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-tetralon-(1) (VI). — 40 g *IIIb* werden in einer 500-ccm-Polyäthylenflasche mit 450 ccm wasserfreier *Flußsäure* versetzt, wobei sich eine klare, rotbraune Lösung bildet. Man läßt 1 Tag unterhalb 18° stehen und entfernt die Flußsäure bei 30° (Wasserbad), indem man durch ein über der Flüssigkeitsoberfläche befindliches Polyäthylenrohr Luft bläst. Der Rückstand wird mit 20-proz. K_2CO_3-Lösung neutralisiert und danach in 250 ccm Benzol aufgenommen. Die Benzolphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird das dunkelgelbe Öl noch warm in 100 ccm Petroläther gelöst. In der Kälte scheiden sich beim Anreiben farblose Kristalle ab, die nach 2 Stdn. aus 75-proz. Äthanol umkristallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 104°; Ausbeute 31 g (80.5%).

$C_{20}H_{20}O$ (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 86.80 H 7.42

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 50 mg *VI* werden in 10 ccm Äthanol gelöst und mit einer schwefelsauren äthanol. *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung versetzt. Der beim Kochen gebildete rote Niederschlag wird 3 mal aus Pyridin/Äthanol (1 : 1) umkristallisiert. Rote Kristalle vom Schmp. 210—211°.

$C_{26}H_{24}N_4O_4$ (456.5) Ber. C 68.41 H 5.30 N 12.27 Gef. C 68.42 H 5.36 N 12.43

Oxim: 280 mg *VI* und 75 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* werden mit 5 ccm trockenem *Pyridin* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man 2 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser hinzu und saugt die beim Erkalten ausfallenden Kristalle ab. Ausbeute 225 mg (76.5%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 180°.

$C_{20}H_{21}NO$ (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81 Gef. C 82.23 H 7.18 N 4.90

2-[o-Nitro-benzal]-Derivat: Zu einer Lösung von 280 mg *VI* in 5 ccm Eisessig gibt man 152 mg *o-Nitro-benzaldehyd* und 0.8 ccm konz. Schwefelsäure[8]. Man läßt 3 Tage bei Raumtemperatur stehen, wäscht die ausgeschiedenen Kristalle mit Wasser und anschließend mit Methanol. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man schwach gelbe Kristalle; Ausbeute 220 mg (53%). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle werden fast farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 165—166° erhalten.

$C_{27}H_{23}NO_3$ (409.5) Ber. C 79.19 H 5.66 N 3.42 Gef. C 79.36 H 5.71 N 3.48

1.1'.2.2'.3.3'.4.4'-Octahydro-binaphthyl-(1.1') (VII). — In einem 100-ccm-Rundkolben mit Steigrohr wird ein Gemisch aus 2 g *VI*, 1 g *NaOH*, 20 ccm Diäthylenglykol und 2 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. bei 150° (Ölbad) unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Steigrohr entfernt und die Badtemperatur langsam auf 200° gesteigert, wobei das bei der Reaktion entstandene Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestillieren. Nun wird das Steigrohr wieder aufgesetzt und bei 240—245° unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure angesäuert und 2mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzol. Lösung wäscht man mit $NaHCO_3$-Lösung sowie mit Wasser neutral und trocknet sie über Na_2SO_4. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende dunkelbraune, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben. Bei der Destillation im Säbelkolben geht ein farbloses Öl vom $Sdp._{0.01}$ 128 bis 129° über, das beim Erkalten kristallisiert. Ausbeute 1.1 g (58%); farblose Kristalle vom Schmp. 83° (aus Methanol) [Lit.[5,6] 83°].

$C_{20}H_{22}$ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.39 H 8.50

1.1'.2.2'.3.4-Hexahydro-ter-α-naphthyl (VIII). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden unter Stickstoff zu 100 ccm absol. Äther 0.75 g linsengroße Stücke *Lithium* und 20 g trockenes *α-Brom-naphthalin* gegeben. Das Gemisch trübt sich nach wenigen Minuten und verfärbt sich zunehmend nach Rot, wobei es handwarm wird. Man rührt, bis sich das auf der Oberfläche schwimmende Metall nahezu aufgelöst hat (etwa 1 Stde.), erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß (Wasserbad) und läßt dann unter fortgesetztem Rühren bei Siedetemperatur innerhalb von 2 Stdn. die Lösung von 5.52 g *VI* in einem Gemisch aus 75 ccm absol. Benzol und 50 ccm absol. Äther zutropfen, wobei sich der Ansatz braungelb färbt. Nach weiteren 4 Stdn. unter Rückfluß läßt man abkühlen und tropft 50 ccm Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 10 Vol. Wasser) unter Rühren zu, trennt die organische Phase ab und wäscht sie nacheinander mit gesättigter $NaHCO_3$- und 20-proz. NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert man die Lösungsmittel ab und erhitzt das braungelbe Öl im Säbelkolben i. Vak. auf 190°, wobei Naphthalin und nicht umgesetztes α-Brom-naphthalin übergehen. Den Rückstand löst man in 30 ccm siedendem Äther, läßt über Nacht stehen und wäscht die ausgeschiedenen dunklen Kristalle mit wenig kaltem

[8] J. L. Adelfang und N. H. Cromwell, J. org. Chemistry **26**, 2368 (1961).

Äther, bis sie fast farblos sind. Farblose Kristalle vom Schmp. 146° (aus absol. Äthanol); Ausbeute 3.2 g (42%).

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.01 H 6.77

Ter-α-naphthyl (IX). — In einem 25-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr werden 2.5 g *VIII* mit 500 mg 30-proz. *Pd/Kohle* vermischt. Nachdem man die Luft durch Stickstoff verdrängt hat, erhitzt man (Eintauchen ins Salzbad); bei 280° beginnt die Wasserstoffabspaltung. Die Temperatur wird 2 Stdn. bei 320° gehalten, wobei sich im Steigrohr Tröpfchen kondensieren, die beim Abkühlen zu farblosen Kristallen erstarren (Naphthalin). Die nach Abkühlen feste Masse im Kolben wird in heißem Benzol gelöst und filtriert. Aus der bläulich fluoreszierenden Benzollösung erhält man nach dem Abdestillieren des Benzols einen harzigen Rückstand, der noch warm in 30 ccm siedendem Äther aufgenommen wird. Man kühlt und saugt die ausgeschiedenen hellgelben Kristalle nach einigen Stunden ab: Schmp. 189—192°; Ausbeute 1.07 g (43.5%). Zur weiteren Reinigung wird i. Hochvak. sublimiert, in Benzol gelöst, an einer Säule von basischem Al_2O_3 (WOELM, Aktiv.-Stufe I) chromatographiert und der Abdampfrückstand des Eluats aus n-Propanol unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 193—194°.

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.51 H 5.44

Terrylen (X). — In einem 100-ccm-Rundkolben wird ein Gemisch aus 15 g gepulvertem, wasserfreiem *Aluminiumchlorid* und 3 g *Natriumchlorid* bei 130° (Ölbad) geschmolzen. Unter Konstanthaltung der Temperatur wird 1 g *IX* in die Schmelze eingetragen und 15 Min. bei dieser Temperatur belassen, wobei man gelegentlich mit einem Glasstab umrührt. Die heiße, schwarze Schmelze wird vorsichtig in 250 ccm Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) gegossen, wobei eine braunschwarze Suspension entsteht, die man kurz aufkocht und nach dem Erkalten abnutscht. Es wird mit heißem Wasser, dann mit Methanol gewaschen und bei 100° getrocknet. Das schokoladenbraune Pulver wird i. Hochvak. sublimiert (Salzbad). Zwischen 200 und 250°/0.007 Torr gehen 35 mg Ausgangsmaterial über; bei 250—350° sublimieren dunkelrote Kristalle (140 mg), die sich nahezu vollständig in Xylol mit orangeroter Farbe lösen. Die Xylollösung wird an einer Säule von basischem Al_2O_3 (WOELM, Aktiv.-Stufe I) chromatographiert; eluiert wird mit Xylol/Äther-Mischungen steigenden Ätheranteils und zuletzt mit reinem Äther. Die zunächst farblos und dann gelb bis orangegelb anfallenden Fraktionen werden verworfen. Das rote Eluat wird i. Vak. stark eingeengt, wobei sich rote Kristalle abscheiden. Aus Xylol kristallisieren schöne rote Nadeln vom Schmp. 285—288° (Braunfärbung, zugeschmolzenes Röhrchen). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; ihre Konstitution ist noch unbekannt.

$C_{30}H_{18}$ (378.4) Ber. C 95.21 H 4.79 Gef. C 95.12 H 4.75

Die bei der Sublimation zwischen 350 und 425° erhaltene *dritte Fraktion* besteht aus schwarzvioletten Kristallen (160 mg = 16.5%), die nach Auskochen mit Xylol noch 2mal bei 400° sublimiert werden. Die schwarzvioletten, glänzenden Kristalle von *X* schmelzen bei 468—470° (geschlossenes Röhrchen) und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

$C_{30}H_{16}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.66 H 4.40

LEBENSLAUF

Am 5. August 1935 wurde ich als Sohn des Diplom-Chemikers Dr. Hermann Bösche und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Ulrich, in Berlin-Charlottenburg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Finow (Mark Brandenburg) von 1941—1945 trat ich 1946 in das Gymnasium Aurich (Ostfriesland) ein. Von 1950—1952 besuchte ich die Realschule in Neustadt bei Coburg und anschließend die Oberrealschule in Coburg, an der ich im Juli 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1954/55 begann ich an der Universität Würzburg das Chemiestudium, das ich im Sommersemester 1955 an der Universität Erlangen fortsetzte. Dort legte ich im November 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1960 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Im Januar 1961 begann ich die vorliegende Arbeit, die im Juli 1963 experimentell abgeschlossen wurde.